Untersuchungen über das Harris-Verfahren.

Von der Technischen Hochschule zu Breslau
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs genehmigte

Dissertation.

Vorgelegt von

Dipl.-Ing. **Gerhard Knoblich**
aus Breslau.

Referent: Prof. Dr. phil. B. Neumann.
Korreferent: Prof. Dr. phil. Dr.-Ing. E. h. O. Ruff.

Tag der mündlichen Prüfung: 14. Juli 1933.

Halle (Saale).
Druck von Wilhelm Knapp.
1934.

Inhalt.

	Seite
Der Harris-Prozeß	3
Patent- und Literaturübersicht	3
Das Zustandsdiagramm $NaOH - NaNO_3$	3
Versuchsanordnung	4
Qualitative Versuche	5
Reaktion der Ätznatron-Salpeterschmelze:	
mit Pb	5
mit den binären Legierungen:	
Pb-Sn (23,3 % Sn)	6
Pb-Sb (12,8 % Sb)	8
Pb-As (12,3 % As)	9
mit den ternären Legierungen:	
Pb-As-Sb (6,1 % As, 6,5 % Sb)	11
Pb-As-Sn (6,2 % As, 11,1 % Sn)	12
Pb-Sb-Sn (11,2 % Sn, 6,4 % Sb)	13
mit der quaternären Legierung:	
Pb-As-Sn-Sb (4,0 % As, 4,3 % Sb, 7,7 % Sn)	14
Schlußbetrachtung	14

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Auf einigen Bleihütten wird jetzt neben dem älteren Bleiraffinationsverfahren auch ein Raffinationsverfahren nach Harris verwendet, welches gestattet, die im Werkblei als Verunreinigungen enthaltenen Metalle Arsen, Antimon, Zinn und Zink durch Behandeln des Werkbleies mit einem Gemisch von Ätznatron und Salpeter bei verhältnismäßig niederer Temperatur aus dem Rohblei zu entfernen. Das geschieht dadurch, daß die genannten Metalle in die entsprechenden Alkaliarseniate, -stannate und -antimoniate übergeführt werden, ohne daß Blei in nennenswerten Mengen mit in die Salzschmelze eingeht. Die betreffenden Metalle lassen sich nachher leicht in bleifreie verkäufliche Produkte überführen.

In der Praxis wird das Harris-Verfahren so ausgeführt, daß man einen zylindrischen, unten trichterförmig verengten eisernen Behälter, der mit Kesselabgasen geheizt werden kann, mit einem geschmolzenen Gemisch von Ätznatron und Salpeter, dem noch etwas Kochsalz zugegeben wird, füllt, und in diesen einen Strahl von gut entkupfertem Werkblei, welches auf 430° erhitzt ist, einfließen läßt. Mit einer Zentrifugalpumpe wird das flüssige Blei immer wieder hochgepumpt und durchfließt die Schmelze, so lange, bis die Verunreinigungen in die Salzschmelze übergegangen sind. Schmelze und Blei werden von einem Rührer außerdem noch ständig durchmischt. Zur Oxydation der Verunreinigungen wird eine bestimmte Menge Salpeter eingespeist. Die durch die eintretende Oxydation erzeugte Wärme reicht aus, um die Temperatur auf der erforderlichen Höhe zu halten. Eine Heizung von außen ist also nur zu Beginn und am Ende notwendig. Die oxydierten Verunreinigungen Arsen, Antimon, Zinn gehen in der Reihenfolge: Arsen, Zinn, Antimon nacheinander in die Schmelze. Nach Beendigung der Raffination wird der Behälter der Salzschmelze unten geschlossen und in ihn so viel Blei eingepumpt, daß die Schmelze durch einen Überlauf aus dem Behälter verdrängt wird; man fängt sie auf und granuliert sie mit Wasser. Die Trennung der genannten drei Metalle aus der Schmelzlösung erfolgt je nach der Zusammensetzung der Schmelze etwas verschieden, aber sie gelingt in relativ einfacher Weise [1]).

Die Literatur [2]) über das Harris-Verfahren ist nicht sehr umfangreich, sie beschränkt sich hauptsächlich auf Einzelbeobachtungen bei der praktischen Durchführung des Verfahrens und auf die Art der Aufarbeitung der Salzschmelze auf verkäufliche Produkte. Aus den zahlreichen Patentvorschlägen ist für die chemischen Vorgänge des Verfahrens ebenfalls sehr wenig zu entnehmen, da hier meist apparative Fragen berührt werden.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich damit, die aus der Praxis stammenden Angaben zu prüfen, die Reaktionsgleichungen aufzuklären, den Einfluß der Temperatur, der Zeit und der Zusammensetzung der Schlacke auf die Entfernung der genannten drei Metalle zu untersuchen.

Das reagierende Agens beim Harris-Prozeß ist die Schmelze von Ätznatron und Salpeter. Da über das Zustandsdiagramm $NaOH - NaNO_3$ nichts bekannt ist, so wurde zunächst das Schmelzdiagramm der beiden Komponenten aufzunehmen versucht. Diesem Versuche stellten sich aber einige Schwierigkeiten in den Weg, die einerseits darin bestanden, das Ätznatron wasserfrei zu bekommen bzw. in wasserfreiem Zustande zu erhalten, andererseits mußte auch der Kohlensäure der Zutritt zur Schmelze verwehrt werden, was durch einen dauernden Stickstoffstrom im Fingerröhrchen bewirkt wurde. Es wurde ein eisernes, einseitig geschlossenes Rohr als Schmelzgefäß benutzt, welches in einem Tammann-Ofen mit einer Öffnung von nur 1,5 cm Durchmesser eingebaut war. Ein breiteres Schmelzgefäß erwies sich infolge der schlechten Wärmeleitfähigkeit der Schmelze als unbrauchbar. Die Verwendung eines Schutzrohres um das Nickel-Silber-Thermoelement war unangängig, da das Röhrchen zuviel Wärme ableitete und die Schmelze am Schutzrohr vorzeitig erstarrte. Das Thermoelement wurde deshalb ohne Schutzrohr verwandt, was ohne Bedenken [3]) geschehen kann. Es wurde bei den Versuchen so verfahren, daß das Ätznatron im Tiegel auf 600° erhitzt und bei dieser Temperatur $^1/_2$ Stunde gehalten wurde, dann wurde auf 350° abgekühlt und die gewünschte Menge Salpeter zugegeben. Die Schmelze wurde unter einer Stickstoffatmosphäre in dauernder Rührung gehalten und die Temperaturen alle halbe Minuten am Millivoltmeter abgelesen. Erhebliche Schwierigkeiten verursachten die starken Unterkühlungen der Schmelze. Trotz aller Vorsichtsmaßregeln dürften die gefundenen Werte noch keine sehr große Genauigkeit erreicht haben. Die gefundenen Werte sind in der Tafel auf S. 4 zusammengefaßt.

Aus den gefundenen Werten läßt sich folgendes Schmelzdiagramm ableiten (siehe beistehendes Bild).

---

1) V. Tafel, Lehrbuch der Metallhüttenkunde II (1929) S. 148.

2) F. Vogel, Die Grenzen des Harris-Prozesses, Metallbörse 18 (1928) S. 1883 u. 2612; R. Winter, Entgegnung, Metallbörse 18 (1928), 2443; F. Vogel, Der Ringprozeß (Harris-Verfahren und Mischzinnelektrolyse), Metallbörse 19 (1929) S. 651, 2441, 2499 u. 2555; W. Jensen, Theorie und Praxis des Harris-Verfahren, Metallbörse 21 (1931) S. 1737, 1764, 1801, 1865 u. 1897; A. S. Schott, Die Bleiraffination nach dem Harris-Verfahren, Met. u. Erz 23 (1926) S. 307.

3) Hevesy, Z. phys. Chem. 73 (1910) S. 667; von Antropoff und Sommer, ebendort 123 (1926) S. 161.

Aufnahme der Abkühlungskurven (° C).

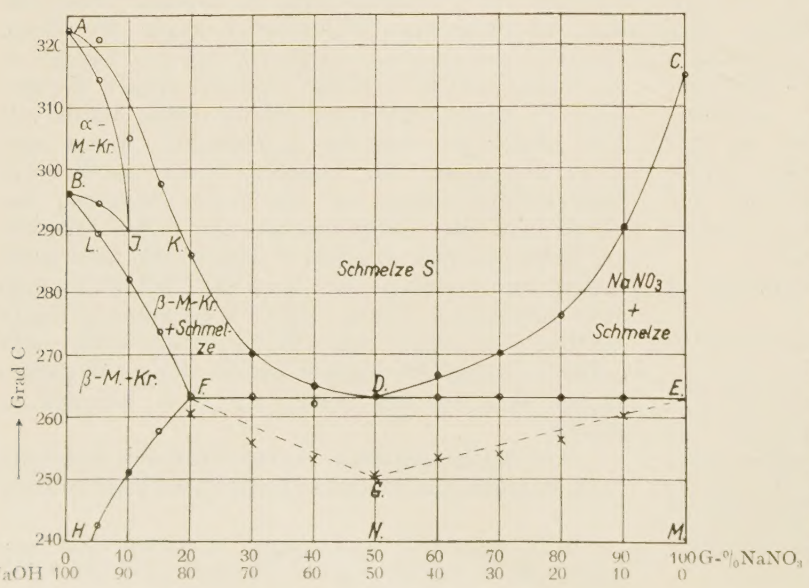
Nr.	Gew.-Proz. NaOH	Gew.-Proz. $NaNO_3$	Mol.-Proz. NaOH	Mol.-Proz. $NaNO_3$	Knickpunkt	Haltepunkt	Knickintervall	Knickintervall	Haltepunkt	Haltezeit min	Knickpunkt
1	100	0	100	0	—	323 322	— —	— —	296 296	— —	— —
2	95	5	97,5	2,5	321 321	— —	321 — 315 321 — 314	295 — 290 294 — 289	— —	— —	243 242
3	90	10	95,0	5,0	305 305	— —	305 — 282 305 — 282	— —	— —	— —	251 251
4	85	15	92,3	7,7	298 297	— —	298 — 273 297 — 274	— —	— —	— —	257 258
5	80	20	89,5	10,5	286	—	—	—	263	2	—
6	70	30	83,2	16,8	270	—	—	—	263	7	—
7	60	40	76,1	23,9	265 265	— —	— —	— —	262 262	9,5 9,5	— —
8	50	50	67,9	32,1	— —	— —	— —	— —	263 263	12 12	— —
9	40	60	58,6	41,4	266 267	— —	— —	— —	263 263	9,5 8,5	— —
10	30	70	45,8	54,2	270 270	— —	— —	— —	263 263	9 8	— —
11	20	80	34,7	65,2	276 277	— —	— —	— —	263 263	6,5 10	— —
12	10	90	19,2	80,8	290 290	— —	— —	— —	263 263	2,5 2,5	— —
13	0	100	0	100	—	315 315	— —	— —	— —	— —	— —

$NaNO_3$ erstarrt bei T = 316 ° C (Punkt C) und NaOH bei T = 324 ° C (A). Der Punkt B = 296 ° C gibt den Umwandlungspunkt von α- in β-NaOH. Die Kurve AKDC kennzeichnet den Beginn des Erstarrens. Das Eutektikum D mit 50 % NaOH und 50 % $NaNO_3$ liegt bei 263,5 ° C; rechts von D scheidet sich längs CD primär $NaNO_3$ mit nachfolgenden eutektischen Kristallisaten ab, während links von D sich der Mischkristall F mit dem Eutektikum abscheidet. Längs der Kurve FH tritt Entmischung des gesättigten Mischkristalles in $NaNO_3$ und $NaNO_3$-ärmere Mischkristalle ein. Bei H und einer Temperatur von 240 ° C sind nur noch 4 % $NaNO_3$ in NaOH gelöst. Die Abstände der Punkte auf FG und GE von den Punkten auf FD und DE sind proportional den Haltezeiten des Eutektikums. Längs AK scheiden sich α-Mischkristalle ab, deren Zusammensetzung durch die Kurve AI wiedergegeben wird. Längs BI erfolgt Umwandlung des α-Mischkristalles in den β-Mischkristall von der Zusammensetzung nach BL. Im Punkt I tritt Spaltung des α-Grenzmischkristalles ein in den β-Mischkristall L und die Schmelze K.

Es liegt also das Dreiphasengleichgewicht α-Mischkristall $\rightleftarrows$ β-Mischkristall + Schmelze K vor, das sich bei 291 ° C vollzieht.

Die Schmelzen, deren Zusammensetzung zwischen K und D liegt, scheiden β-Mischkristalle ab von der Zusammensetzung L-F.

Das ganze Zustandsdiagramm umfaßt also 6 binäre Zustandsfelder, in denen je 2 Phasen koexistent sind, AKI, α-Mischkristalle + Schmelze, LIB, $\alpha + \beta$-Mischkristalle, LKDF, β-Mischkristalle + Schmelze, CDE, $NaNO_3$ + Schmelze, HFDN, β-Mischkristalle + Eutektikum DEMN, $NaNO_3$ + Eutektikum und 2 einphasige Zustandsfelder AIB, α-Mischkristalle und BLFH, β-Mischkristalle.



Praktisch wird nun aber nicht eigentlich das Zweistoffsystem Ätznatron und Salpeter verwendet, sondern ein Gemisch, welchem noch Kochsalz ($^1/_5$ bis $^1/_4$ der angewandten Ätznatronmenge) zugesetzt wird. Dieses ternäre Salzgemisch kommt aber für die Aufklärung des Harris-Verfahrens nicht in Betracht, da das zugesetzte Kochsalz nur physikalisch wirkt, d. h. den Schmelzpunkt ein wenig herunterdrückt, sonst aber nicht weiter an der chemischen Reaktion sich beteiligt, was daraus zu erkennen ist, daß sich keinerlei Metallchloride bilden.

Für die Ausführung der Versuche über die Einwirkung der Ätznatron-Salpeterschmelze auf die Verunreinigungen des Werkbleies wurde folgende Versuchseinrichtung zusammengestellt. In einem elektrisch beheizten Tiegelofen wurde ein zylindrisches Eisengefäß (5 cm Dmr., 9 cm Höhe), an welches ein stielförmiger Halter angeschweißt war,

Tafel 1.

Bleimenge 10 g, Salzgemisch 90 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze										
NaOH	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$NaNO_3$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Oxydierte Bleimenge . . . . g	5,93	5,88	5,82	5,70	5,55	5,37	4,99	4,41	3,316	1,670
Oxydierte Bleimenge . . . . %	59,3	58,8	58,2	57,0	55,5	53,7	49,9	44,1	33,2	16,7

Der Grad der Einwirkung ändert sich, wenn das Verhältnis vom Blei zur Salzmenge geändert wird.

Bleimenge 50 g, Salzgemisch 50 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze										
NaOH	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
$NaNO_3$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Oxydierte Bleimenge . . . . g	38,08	37,64	36,79	35,62	33,65	30,80	27,11	21,96	15,06	7,62
Oxydierte Bleimenge . . . . %	76,2	75,3	73,6	71,2	67,3	61,6	54,2	43,9	30,12	15,24

eingesetzt. Dieses Eisengefäß diente zur Aufnahme des zu raffinierenden Bleis und der Salzschmelze. In der Schmelzmasse bewegte sich ein eiserner Flügelrührer mit 60 U/min. Die Temperatur der Schmelzmasse wurde durch ein geeichtes Nickel-Silberthermoelement in eiserner Schutzhülle festgestellt.

Zunächst wurden einige Vorversuche gemacht, welche folgendes ergaben: Reines Blei reagierte bei 450° so heftig mit Salpeter, daß die Masse erglühte und explosionsartig herausgeschleudert wurde, bei 350° trat diese Erscheinung nicht ein, es entstand eine weiße Schlacke mit eingeschlossenem Bleioxyd. Bei der Behandlung von Hartblei (Antimonialblei), Lötzinn und Schrot mit Salpeter allein bei 400°, wurden in der aufgelösten Schmelze nur Spuren von Antimon, Zinn und Arsen nachgewiesen. Blei-Zinnlegierungen reagieren weder mit Ätznatron allein, noch mit Salpeter, wohl aber mit dem Gemisch beider Salze. Die prozentische Zusammensetzung dieser Schmelze, die Versuchstemperatur und die Dauer der Einwirkung beeinflussen die Umsetzung sehr stark. Ist das Ätznatron nicht ganz wasserfrei, so werden hierdurch Störungen veranlaßt.

Bei den nachstehend mitgeteilten Versuchen wurde deshalb so verfahren, daß das Salzgemisch im Ofen eingeschmolzen und eine Zeitlang auf 400° erhitzt wurde, dann wurde auf die eigentliche Versuchstemperatur, meist 350°, vereinzelt auf 300°, abgekühlt und das Metall eingesetzt. Oberhalb 350° ist im allgemeinen die Reaktion zu heftig, außerdem beginnt von etwa 390° ab auch schon die Zersetzung des Salpeters sich bemerkbar zu machen. Nach Krustinson[4]) betragen die Zersetzungsdrucke des Natriumnitrats bei

°C	479	493	511	524	530
mm Hg . . .	304	434	606	719	774

Bei den Versuchen wurden zuerst das reine Blei, dann je eine Legierung von Blei mit Zinn, Antimon, Arsen, dann Legierungen von Blei mit je zwei, und schließlich mit allen drei Fremdmetallen der Einwirkung der Salzschmelze unter Berücksichtigung des Einflusses der wechselnden Zusammensetzung, verschiedener Temperaturen und Versuchszeiten ausgesetzt.

Dabei wurde in der Regel so verfahren, daß das Metall bzw. die Legierung in das vorerhitzte Salzgemisch eingetragen und die Einwirkung bei laufendem Rührer eine bestimmte Zeit in Gang gehalten wurde. Der Grad der Umsetzung wurde dadurch bestimmt, daß nach dem Versuch das Schmelzgefäß aus dem Ofen gehoben und der Inhalt auf eine Platte ausgegossen wurde. Die Schmelze wurde dann im Wasser gelöst, das Bleioxyd durch Schlämmen vom Bleimetall abgetrennt und das Metall nach dem Trocknen zurückgewogen.

4) Krustinson, Glastechn. Ber. 9 (1931) S. 166.

Blei.

Blei reagiert mit Ätznatron nicht. Mit Salpeter dagegen tritt lebhafte Einwirkung unter Gasentwicklung auf, wobei sich die Schmelze durch gebildetes Bleioxyd orangegelb färbt. Hierbei macht sich ein intensiver Geruch nach Ammoniak bemerkbar.

Die Reaktion

$$Pb + NaNO_3 \longrightarrow NaNO_2 + PbO$$

ist altbekannt, es ist die Umsetzung des früheren Verfahrens zur Herstellung von Natriumnitrit[5]), bei welchem Chilesalpeter mit Blei bei 400 bis 420° in offener flacher Eisenpfanne zusammengeschmolzen und zur Einwirkung gebracht wurde.

Gemische von Ätznatron und Natriumnitrat wirken etwas anders; es wird um so mehr Blei angegriffen, je mehr Salpeter das Salzgemisch enthält. Das zeigt Tafel 1.

Trägt man die Zahlen graphisch auf (Bild 1), so sieht man, daß mit Ätznatron keine Reaktion eintritt, wohl aber mit dem Ätznatron-Salpetergemisch, die größte mit reinem Salpeter; je nach dem Verhältnis von Blei zur Menge der Salzschmelze ist die Einwirkung aber verschieden, bei 50/50 erfolgt eine lebhaftere Umsetzung als bei 10/90. Bei dem nächsten Versuche wurde das Verhältnis von Metall zum Salzgemisch variiert, wobei jedoch die Zusammensetzung des Salzgemisches mit 50 % NaOH und 50 % $NaNO_3$ die gleiche blieb (Tafel 2).

Tafel 2.

Salzgemisch 50 % NaOH + 50 % $NaNO_3$. Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350°.

Salzgemisch . . g	90	80	70	60	50
Bleimetall . . . g	10	20	30	40	50
Oxydierte Bleimenge g	5,37	11,12	16,56	22,82	30,80
Oxydierte Bleimenge %	53,7	55,60	55,2	57,1	61,6

Hiernach steigt die oxydierte Bleimenge fast geradlinig mit der Zunahme des angewandten Bleies an. Kleine Abweichungen sind wohl darauf zurückzuführen, daß die Durchmischung von Metall und Salzgemisch durch den Rührer nicht ganz gleichmäßig erfolgt.

Die zweckmäßigste Arbeitstemperatur war 350°. Bei 300° ist das Metall noch fest, bei 400° tritt eine übermäßig lebhafte Reaktion ein.

5) B. Neumann, Lehrbuch der Chemischen Technologie, 2. Aufl. (1923) S. 264.

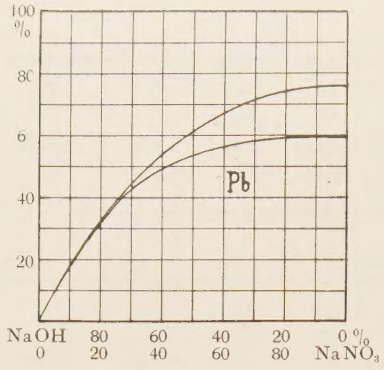


Bild 1.

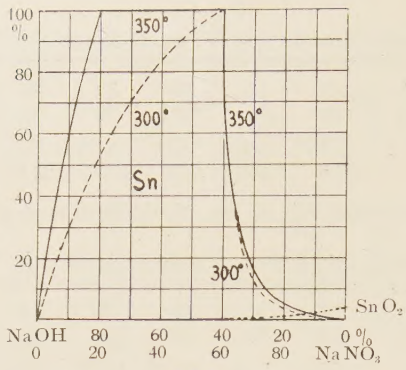


Bild 2.

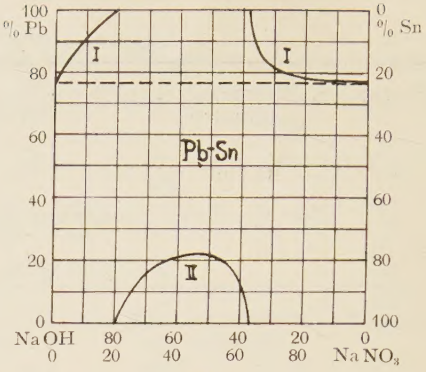


Bild 3.

Wie schon erwähnt, treten bei der Einwirkung der Schmelzen auf das metallische Blei Gase auf. Ihre Menge und Zusammensetzung wurde in der Weise bestimmt, daß in einem Fraktionierkolben 10 g Pb und 90 g $NaNO_3$ eingebracht und im Sandbade erhitzt wurde, wobei gleichzeitig ein Sauerstoffstrom die Luft aus der Apparatur verdrängte. Bei 300° begann die Reaktion und die Temperatur stieg auch ohne zusätzliche Heizung bis auf 400°. Die abziehenden Gase wurden in einer mit Schwefelsäure beschickten Waschflasche zum Auffangen des Ammoniaks gewaschen und in einer Gassammelflasche aufgefangen und gemessen. Statt des Fraktionierkolbens, der beim Abkühlen immer sprang, wurde später ein schwer schmelzbares Glasrohr benutzt, in welchem ein Eisentiegel mit dem Gemisch eingesetzt wurde. In den in der Gassammelflasche aufgefangenen 2 l Gas, welches in der Hauptsache aus durchgeschicktem Sauerstoff bestand, wurden 0,2166 g N_2 festgestellt. Die Destillation des Waschflascheninhaltes lieferte 0,0414 g NH_3.

Die Umsetzung läßt sich wie folgt darstellen:

$$\begin{aligned} (1)\quad & 2\,Pb + 2\,NaNO_3 = 2\,PbO + 2\,NaNO_2 \\ & 2\,NaNO_2 + 3\,Pb = Na_2PbO_2 + N_2 + 2\,PbO \\ \hline & 5\,Pb + 2\,NaNO_3 = N_2 + Na_2PbO_2 + 4\,PbO \end{aligned}$$

Von Bleioxyden tritt in der Schmelze nur Bleioxyd (PbO) auf, welches beim Verdünnen der wässerigen Lösung der Schmelze durch Hydrolyse ausfällt. Bleidioxyd (PbO_2) war nicht gebildet, ebensowenig Mennige (Pb_3O_4). Diese hätten sich in der Schmelze zu Plumbat umsetzen müssen, welches später bei der Behandlung mit Wasser Bleidioxyd (PbO_2) hätte ausfallen lassen. Dies war jedoch nicht der Fall. Das vorhandene Bleioxyd löst sich weitgehend in der Schmelze als Plumbit (Na_2PbO_2).

Ist das Ätznatron der Schmelze etwas wasserhaltig, so kann die Gesamtumsetzung dieselbe bleiben, wenn auch die Einzelvorgänge sich etwas ändern.

$$\begin{aligned} (2)\quad & 2\,Pb + 2\,NaNO_3 = 2\,PbO + 2\,NaNO_2 \\ & 3\,Pb + 3\,H_2O = 3\,PbO + 3\,H_2\ (-17{,}7\ kcal) \\ & 2\,NaNO_2 + 3\,H_2 = N_2 + 2\,NaOH + 2\,H_2O \\ & PbO + 2\,NaOH = Na_2PbO_2 + H_2O \\ \hline & 5\,Pb + 2\,NaNO_3 = N_2 + Na_2PbO_2 + 4\,PbO \end{aligned}$$

Je nach den Bedingungen kann aber auch statt des Stickstoffs Ammoniak gebildet werden.

$$\begin{aligned} (3)\quad & 2\,Pb + 2\,NaNO_3 = 2\,PbO + 2\,NaNO_2 \\ & 6\,Pb + 6\,H_2O = 6\,PbO + 6\,H_2\ (-35{,}4\ kcal) \\ & 2\,NaNO_2 + 6\,H_2 = 2\,NH_3 + 2\,NaOH + 2\,H_2O \\ & 2\,NaOH + PbO = Na_2PbO_2 + H_2O \\ \hline & 8\,Pb + 2\,NaNO_3 + 3\,H_2O = 7\,PbO + Na_2PbO_2 + 2\,NH_3 \end{aligned}$$

Wasser kann auch entstehen durch Einwirkung von Ätznatron auf Bleioxyd:

$$PbO + 2\,NaOH = Na_2PbO_2 + H_2O.$$

Aus der Wärmetönung der Reaktion

$$Pb + H_2O = PbO + H_2 - 5{,}9\ kcal$$

läßt sich nach der Nernstschen Näherungsformel der Partialdruck des Wasserstoffes und des Wasserdampfes bei bestimmten Temperaturen berechnen. Der Partialdruck des Wasserstoffs beträgt bei 350° 0,4587 at und bei 400° 0,5471 at. Da der entstehende Wasserstoff, wie gezeigt, sofort mit dem Nitrit weiter reagiert, so verläuft die Reaktion von links nach rechts. Über die Bildungswärme des ganzen Prozesses kann nichts ausgesagt werden, da die Bildungswärme vom Natriumplumbit unbekannt ist; der Vorgang ist aber sicher exotherm.

Aus den angegebenen Gleichungen und den Befunden der Gasanalyse läßt sich nun leicht berechnen, in welchem Verhältnis die Menge des entwickelten Stickstoffs zur Ammoniakmenge bei der angewandten Temperatur von 350° steht. 10 g Pb müßten nach Gleichung 2 0,2704 g N_2 liefern, dieselbe Bleimenge müßte nach Gleichung 3 0,2055 g NH_3 erzeugen. Praktisch gefunden wurden 0,2166 g N_2 und 0,0414 g NH_3, d. h. 80,1 % der Gase bestehen aus Stickstoff und 20,1 % NH_3.

Die von Jensen[6]) aufgestellten Umsetzungsgleichungen

$$10\,Pb + 6\,NaNO_3 = 5\,Pb_2O_3 + 3\,Na_2O + 3\,N_2$$
$$16\,Pb + 6\,NaNO_3 + 9\,H_2O = 8\,Pb_2O_3 + 3\,Na_2O + 6\,NH_3$$

sind unrichtig und entsprechen nicht den wirklichen Umsetzungen.

Blei-Zinn.

Es wurden 2000 g Pb und 500 g Sn unter Holzkohlenpulver zusammengeschmolzen. Die fertige Legierung enthielt laut Analyse 23,31 % Sn.

Aus dem Schmelzdiagramm des binären Systems Pb — Sn ist zu ersehen, daß eine solche Legierung mit dem angegebenen Zinngehalte aus zinnhaltigen Bleimischkristallen besteht.

Bei einem Versuche mit 100 g dieser Legierung und 50 g $NaNO_3$, welcher 1 h lang bei 350° durchgeführt wurde, zeigte sich bei der Untersuchung der Salzschmelze, daß die Blei-Zinnlegierung an die Salpeterschmelze kein Zinn abgegeben hatte. Zwischen der Salzschmelze und dem Metallregulus hatte sich eine graue Mittelschicht ausgebildet. Diese auch bei anderen Schmelzen öfter beobachtete Zwischenschicht besteht aus Metalloxyden, die von der Schmelze nicht gelöst werden.

Es wurden nun wieder einige Versuchsreihen bei 350° und 1 h Dauer mit 10 g Legierung und 90 g Salzgemisch, und ebenso 50 g Legierung und 50 g Salzgemisch durchgeführt, bei denen die Zusammensetzung der Schmelze systematisch variiert wurde (Tafel 3).

Bei einer zweiten Versuchsreihe wurden gefunden für die Mengen des in die Salzschmelze gegangenen Zinns bei 20, 30, 40 und 50 % Ätznatrongehalt 0,113, 0,340, 2,390, 2,380 g Sn. Ein Vergleich mit den vorhergehenden Zahlen zeigt, daß die Werte gut reproduzierbar sind. Die Ergebnisse sind in Bild 2 graphisch dargestellt.

Bei der Verwendung von 50 g Legierung und 50 g Salzgemisch wurden die in Tafel 4 wiedergegebenen Ergebnisse erhalten.

6) Metallbörse 21 (1931) S. 1737.

Tafel 3.
Legierung 10 g, Salzschmelze 90 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze	NaOH .	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	$NaNO_3$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Oxydiertes Metall in der Schmelze	Pb . g	0	—	—	—	0,333	—	0,631	—	0	0	0
	Sn . g	0	0,012	0,122	0,352	2,393	2,457	2,416	2,400	2,339	1,374	0
	Sn . %	0	0,53	5,21	15,08	100	100	100	100	100	58,95	0
Zwischenschicht	Pb . g	0	0,029	—	—	0	0	0	0	0	0	0
	Sn . g	0,087	0,048	0,022	0,012	0	0	0	0	0	0	0
	Sn . %	3,71	2,06	0,90	0,50	0	0	0	0	0	0	0

Tafel 4.
Legierung 50 g, Salzschmelze 50 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze	NaOH .	0	10	20	30	40 — 90	95
	$NaNO_3$	100	90	80	70	60 — 10	5
Oxydiertes Metall in der Schmelze	Pb . g	0	0	0	0	Explosionsartige Reaktion, Überschäumen	0
	Sn . g	0	0,028	0,145	0,589		0,703
	Sn . %	0	0,24	1,24	5,05		6,03
Zwischenschicht	Pb . g	—	0,124	—	—	—	—
	Sn . g	0,310	0,200	0,099	0,032	—	0
	Sn . %	2,66	1,72	0,85	0,27	0	0

Tafel 5.
Legierung 10 g, Salzgemisch 90 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 300°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze	NaOH . . .	20	30	40	50	60	70	80	90
	$NaNH_3$ . . .	80	70	60	50	40	30	20	10
Oxydiertes Metall in der Salzschmelze	Sn . . . . g	0.082	0,200	2 390	2,092	1,832	1,541	1,224	0,673
	Sn . . . . %	3,51	8,58	100	89,90	78,55	66,15	51,80	28,95

Es wurden auch noch Versuche mit 10 g Legierung und 90 g Salzgemisch, wechselnder Zusammensetzung bei 300° ausgeführt. Die vom Salzgemisch aufgenommenen Zinnmengen sind in Tafel 5 zusammengestellt.

Die Ergebnisse sind ebenfalls in Bild 2 mit eingezeichnet. Bei 350° geht also bei einem Verhältnis von 10 g Pb-Sn zu 90 g Salzschmelze in den Schmelzen, welche 20 bis 60 % $NaNO_3$ enthalten, alles Zinn restlos in die Schmelze. Bei 300° ist die Oxydation viel weniger energisch, es wird erst bei 60 % $NaNO_3$ die völlige Entfernung des Zinns erreicht. Bei mehr als 60 % $NaNO_3$ geht das Lösungsvermögen wieder zurück, weil dann die Ätznatronmenge nicht mehr zur Auflösung des Zinnoxyds ausreicht, in diesen Schmelzen tritt dann die graue oxydische Zwischenschicht auf.

Bei Verwendung von 50 g Legierung und 50 g Schmelze ist bei 350° die Reaktion zwischen 10 und 60 % Salpeter so heftig, daß die ganze Masse überschäumt.

Die erhaltenen Ergebnisse lassen sich auch noch in anderer Weise graphisch zur Darstellung bringen. In dem Diagramm in Bild 3 gibt die gestrichelte Linie die ursprüngliche Zusammensetzung der binären Blei-Zinnlegierung an. Die Kurven I zeigen die prozentische Zusammensetzung des Metallregulus nach einstündigem raffinierenden Schmelzen mit verschiedenen Ätznatron-Salpetermischungen bei 350°. Reines Blei wird nur bei 20 bis 62 % $NaNO_3$ im Salzgemisch erhalten. Die Kurve II gibt die prozentische Zusammensetzung des von der Salzschmelze gelösten Anteiles von der Legierung, also das Verhältnis Pb : Sn in der Schmelze an.

Von Jensen[7]) wurde angenommen, daß das Blei als Überträger des Salpetersauerstoffs diene, eine solche Annahme der Mitwirkung des Bleies bei der Entfernung des Zinns aus der Legierung ist aber nicht in allen Fällen nötig. Das beweisen nachfolgende Versuche mit reinem Zinn. 10 g Sn wurden mit 90 g Salzschmelze wechselnder Zusammensetzung 1 h lang bei 350° behandelt. In reinem Ätznatron gingen 0,312 g Sn in die Schmelze, bei dem Salzgemisch mit 95 bis 60 % NaOH erfolgte eine außerordentlich lebhafte Umsetzung, wobei das gesamte Zinn in die Salzschmelze ging, im Salzgemisch mit 50 bis 0 % NaOH trat keine Reaktion mehr ein. In Salzschmelzen, welche 0 bis 50 % $NaNO_3$ enthalten, werden also die 10 g Sn vollständig von der Schmelze aufgenommen, die gleiche Schmelze nimmt dagegen von derselben Menge reinen Bleis nur etwas über die Hälfte auf. Bei ganz geringen Salpetermengen ist also die Reaktionsgeschwindigkeit des Zinns ganz erheblich größer als die des Bleis. Die Annahme einer Übertragung des Salpetersauerstoffs durch das Blei bei der Oxydation des Zinns ist deshalb bis zu Gehalten von 50 % $NaNO_3$ in der Schmelze nicht notwendig, man wird aber umgekehrt bei größeren Salpetergehalten wohl das Bleioxyd bzw. das Plumbit Na_2PbO_2 als Überträger ansehen können.

Zur weiteren Aufklärung des Reaktionsablaufes bei der Entzinnung des Bleis wurden wieder in der vorher angegebenen Weise Gasanalysen der auftretenden Gase gemacht. Neben der Bildung von Ammoniak und Stickstoff könnte auch vielleicht noch etwas Sauerstoff auftreten.

Zuerst wurden 10 g Sn mit 90 g Salzgemisch, bestehend aus 80 % NaOH + 20 % $NaNO_3$, umgesetzt. Das Salzgemisch war zuvor im elektrischen Ofen bei 400° entwässert worden. Bei Verwendung von Sauerstoff als Spülgas wurden bei einer Umsetzung von 4,53 g des Zinns 0,327 g N_2 erhalten, bei Verwendung von Stickstoff als Spülgas und einer Umsetzung von 5,42 g Sn wurden 0,094 g NH_3 und 0,0677 g O_2 aufgefangen.

In gleicher Weise wurden 50 g der Blei-Zinnlegierung mit 50 g Salzgemisch der Zusammensetzung 60 % NaOH + 40 % $NaNO_3$ im Sauerstoff- bzw. Stickstoffstrome behandelt. Dabei entwickelten sich 0,293 g N_2, 0,051 g NH_3 und 0,045 g O_2. Auftreten von Wasserstoff konnte in keinem Falle nachgewiesen werden.

Die Blei-Zinnlegierung reagiert, wie schon angegeben, weder mit reinem Salpeter noch mit reinem Ätznatron, sondern nur mit Gemischen von beiden. Der Vorgang der Reaktion ist also an sich sehr einfach, indem das

7) Metallbörse 21 (1931) S. 1737.

Zinn durch den Salpeter oxydiert, das Oxyd im Ätznatron als Natriumstannat (Na_2SnO_3) gelöst wird. Da aber, wie gezeigt, in allen Fällen nebenher gasförmiger Stickstoff und Ammoniak gebildet wird, so sind offenbar auch noch andere Reaktionen neben der Hauptreaktion tätig. Man kann unter Berücksichtigung der entstehenden beiden Gase den Lösungsvorgang des Zinns mit folgenden beiden Bruttogleichungen zum Ausdruck bringen:

(1) $5\,Sn + 6\,NaOH + 4\,NaNO_3 = 5\,Na_2SnO_3 + 2\,N_2 + 3\,H_2O$
(2) $2\,Sn + NaNO_3 + 3\,NaOH = 2\,Na_2SnO_3 + NH_3$.

Beide Reaktionen sind stark exotherm, namentlich die erste.

Der gefundene Stickstoff und Ammoniak entstammen zweifellos der Weiterzersetzung des entstandenen Natriumnitrits. Dieser Abbau kann nur durch Wasserstoff erfolgen, welcher wiederum nur durch Einwirkung von Metall auf Wasser entstanden sein kann. Das zur Einleitung dieser Reaktion notwendige Wasser ist wahrscheinlich immer in geringen Mengen im Ätznatron vorhanden, welches sich bekanntlich nur auf umständlichem Wege ganz wasserfrei machen läßt. Es war ja kurz vorher auch schon durch den Versuch gezeigt worden, daß reines Zinn beim Behandeln mit Ätznatron in geringer Menge in die Schmelze gegangen war.

Zur Erläuterung der inneren Vorgänge können wir uns also folgendes Bild von den Zwischenreaktionen machen:

$$Sn + 2\,NaOH + 2\,H_2O = Na_2SnO_3 + 2\,H_2.$$

Der so entstandene Wasserstoff wirkt nun auf das aus dem Salpeter bei seiner Oxydation entstandene Natriumnitrit in folgender Weise ein, entweder

$$4\,NaNO_2 + 6\,H_2 = 2\,N_2 + 4\,H_2O + 4\,NaOH, \text{ oder}$$
$$2\,NaNO_2 + 6\,H_2 = 2\,NH_3 + 2\,H_2O + 2\,NaOH.$$

Es handelt sich also um eine Kettenreaktion, eingeleitet durch eine Spur Wasser.

Wie weit der eine oder andere Vorgang bei der Raffination beteiligt ist, läßt sich aus unseren Gasanalysen berechnen:

g Sn	Gas	g theor.	g prakt.	% Beteiligung
4,53	N_2	0,4277	0,327	76,47
5,42	NH_3	0,3888	0,094	24,15
				100,62 %

Stannit kann nicht in der Schmelze vorhanden sein, da dasselbe mit dem Salpeter sich sofort zu Stannat oxydieren muß. Aber folgende Gleichung kann noch eine Rolle spielen:

$$Sn + 2\,Na_2PbO_2 + H_2O = Na_2SnO_3 + 2\,Pb + 2\,NaOH.$$

Aus den Versuchen ergibt sich, daß bei 350° Blei erst merklich in das Salzgemisch geht bei einem Gehalte von 20 % Salpeter aufwärts. In Schmelzen mit geringerem Salpetergehalt muß sich, wenn sich etwas Na_2PbO_2 bilden sollte, dieses sofort wieder zu Stannat und Blei umsetzen, erst wenn Zinn vollständig oxydiert ist, geht Blei in die Schmelze.

Die von Jensen[8]) aufgestellten Reaktionsgleichungen:

$$10\,Pb + 6\,NaNO_3 = 5\,Pb_2O_3 + 3\,Na_2O + 3\,N_2$$
$$3\,Sn + 2\,Pb_2O_3 + 6\,NaOH = 3\,Na_2SnO_3 + 4\,Pb + 3\,H_2O$$

kommen aus den früher schon erörterten Gründen für die Bleiraffination nicht in Betracht.

Berechnet man nach den vorstehenden Gleichungen den Reagenzienverbrauch, so berechnet sich für 1 kg Sn ein Salpeterverbrauch von 0,521 kg, Harris hat praktisch 0,520 kg ermittelt; Jensen berechnet nach seinen Formeln 0,573 kg.

Blei-Antimon.

Zur Herstellung der Blei-Antimonlegierung wurden 2000 g Blei und 500 g Antimon unter einer Holzkohlendecke zusammengeschmolzen. Der Gehalt der ausgegossenen Legierung betrug jedoch nur an Antimon 12,85 %.

Aus dem Zustandsdiagramm Pb-Sb ergibt sich, daß eine Legierung dieser Zusammensetzung fast genau mit dem Eutektikum zusammenfällt, welches bei 240° schmilzt, die Legierung besteht also aus wenig primären Bleikristallen und dem feinkristallinischen Blei-Antimoneutektikum. Die Legierung reagierte weder mit Ätznatron allein, noch mit Salpeter allein, wohl aber mit den Gemischen aus beiden. Auch reines Antimonmetall setzt sich nicht mit Salpeter um, dagegen, wenn auch nicht sehr stark, mit Ätznatron.

Auch mit der Blei-Antimonlegierung wurden einige Versuchsreihen durchgeführt, indem wieder 10 g Legierung mit 90 g Salzschmelze verschiedener Zusammensetzung bei 350°, dann bei 300° und weiter noch 50 g Legierung bei 300° 1 h lang in Reaktion gesetzt wurden (Tafel 6).

Aus den Zahlen in Tafel 6 und aus der graphischen Aufzeichnung in Bild 4 ersieht man, daß schon bei einem Gemisch aus 10 % Salpeter und 90 % Ätznatron das gesamte Antimon in Lösung geht. Auch eine geringe Menge Blei wird mitoxydiert, die zunächst mit weiterem Salpeterzusatz ansteigt und dann bei mehr als 60 % $NaNO_3$ wieder ganz herunterfällt. In dem Schmelzgemisch mit mehr als 60 % $NaNO_3$ nimmt das Lösevermögen für Antimon rapid ab. Bei geringem Salpeterzusatz wird aus der Blei-Antimonlegierung ähnlich wie beim Zinn zuerst das ganze Antimon herausgelöst, ehe eine Oxydation des Bleies stattfindet. Auch hier würde, falls eine geringe Menge Blei als Natriumplumbit (Na_2PbO_2) von der Schmelze aufgenommen würde, dieses sich mit Antimon zu metallischem Blei und Natriumantimoniat umsetzen.

$$5\,Na_2PbO_2 + 2\,Sb + H_2O = 2\,Na_3SbO_4 + 5\,Pb + 4\,NaOH.$$

Der bei 300° vorgenommene Versuch liefert ähnliche Verhältnisse. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber er-

8) Metallbörse 21 (1931) S. 1737.

Tafel 6.
Legierung 10 g, Salzgemisch 90 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze	NaOH	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
	$NaNO_3$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	0
Oxydiertes Metall in der Schmelze	Sb g	0,006	0,028	0,113	0,306	1,258	1,281	1,278	1,292	1,287	1,289	0
	Sb %	0,47	2,18	8,65	23,73	97,40	100	100	100	100	100	0
	Pb g	—	—	—	—	0,343	—	—	1,062	—	0,431	0

Tafel 7.
Legierung 10 g, Salzgemisch 90 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 300°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze	NaOH	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
	$NaNO_3$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10
Oxydiertes Sb-Metall in der Schmelze	Sb g	0,0	0,016	0,040	0,119	0,393	0,373	0,314	0,274	0,213	0,111
	Sb %	0	1,23	2,89	9,59	30,52	29,00	24,23	21,24	16,55	8,61

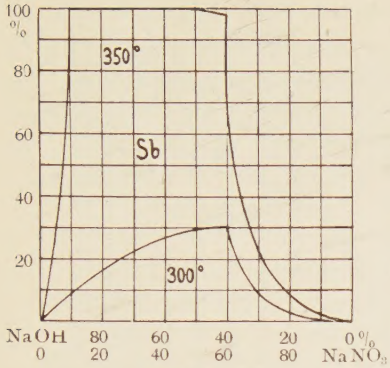


Bild 4.

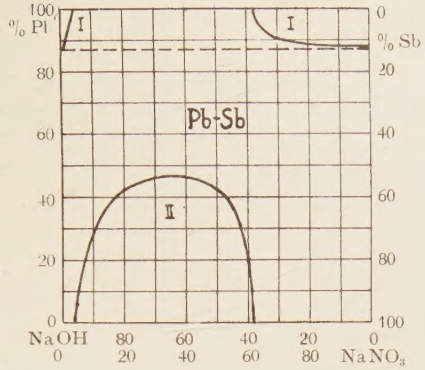


Bild 5.

heblich geringer, so daß auch bei der besten Salzmischung (60 % $NaNO_3$ + 40 % NaOH) nur etwa ein Drittel des in der Legierung vorhandenen Antimons herausraffiniert wird. Die bei 300° gelösten Antimonmengen sind aus Tafel 7 zu ersehen.

Dieselbe Beobachtung, die schon beim Blei-Zinn gemacht wurde, nämlich, daß mit der angewandten Metallmenge die Reaktionsgeschwindigkeit rapid ansteigt, wiederholte sich auch hier. Bei Verwendung von 50 g Legierung, und zwar schon bei 300°, konnte nur in den Schmelzen, die 0 bis 30 % NaOH enthielten, die aufgelösten Antimonmengen bestimmt werden, bei sämtlichen anderen Schmelzmischungen war die Reaktion so heftig, daß die Masse überschäumte (Tafel 8).

Tafel 8.
Legierung 50 g, Salzgemisch 50 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 300°.

Prozent. Zusammensetzung d. Schmelze	NaOH	10	20	30	40—95
	$NaNO_3$	90	80	70	60—5
Oxydiertes Sb . .	Sb g	0,034	0,124	0,498	übermäßige Reaktion
	Sb %	0,53	1,93	7,74	100

Es wurden noch einige Versuche gemacht, den Einfluß der Zeit, die Menge des in Lösung gehenden Metalles bei 300 und 350° festzustellen. Verwandt wurden 10 g Legierung mit 30 g Salzgemisch (90 % NaOH + 10 % $NaNO_3$). Bei 350° gingen in Lösung in ¼ h 0,300 g Sb, in ½ h 0,650, in 1 h 1,287; bei 300° in 1 h 0,392, in 3 h 1,149; in 4 h 1,279 g Sb, das sind in Prozentsätzen des angewandten Antimons ausgedrückt 23,33, 50,70, 100, bzw. 30,50, 89,35, 100 %. Hieraus ergibt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit in der Schmelze nicht durch die entstehenden Reaktionsprodukte gehemmt wird, sondern daß sich in gleichen Zeiten gleiche Mengen lösen. Dasselbe wurde auch schon bei den Blei-Zinnlegierungen festgestellt.

In dem Diagramm Bild 5 sind die Versuchsergebnisse in derselben Weise wie beim Blei-Zinn in Bild 3 aufgetragen. Die Kurven I zeigen wieder die prozentuale Änderung der Zusammensetzung der übrigbleibenden Legierung, die Kurve II das Verhältnis der in Lösung gegangenen Legierungsanteile, in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Schmelze.

Zur Aufklärung der Umsetzungsverhältnisse wurden auch hier wieder in der früher angegebenen Weise die entstehenden Gase untersucht und bestimmt, und zwar bei Verwendung eines Salzgemisches von 80 % NaOH und 20 % $NaNO_3$. Im Sauerstoffstrom wurden erhalten für 5,01 g umgesetztes Antimon 0,4665 g N_2, im Stickstoffstrom für 5,89 g Sb 0,0837 g NH_3 und 0,0660 g O_2. Wasserstoff konnte nicht nachgewiesen werden.

Die Blei-Antimonlegierung reagiert weder mit reinem Ätznatron noch mit reinem Salpeter, wohl aber mit Gemischen von beiden. Da nun vorher gezeigt war, daß Antimonmetall mit Ätznatron ganz schwach reagiert, wahrscheinlich infolge eines geringen Wassergehaltes in dem Ätznatron, so muß auch hier wieder eine ähnliche Kettenreaktion angenommen werden, wie beim Blei-Zinn. Man kann dann die Vorgänge wie folgt darstellen:

$$2\,Sb + 3\,H_2O = Sb_2O_3 + 3\,H_2$$
$$Sb_2O_3 + 6\,NaOH = 2\,Na_3SbO_3 + 3\,H_2O$$
$$2\,Na_3SbO_3 + 2\,NaNO_3 = 2\,Na_3SbO_4 + 2\,NaNO_2$$
$$2\,NaNO_2 + 3\,H_2 = N_2 + 2\,H_2O + 2\,NaOH$$

$$2\,Sb + 2\,NaNO_3 + 4\,NaOH = 2\,Na_3SbO_4 + N_2 + 2\,H_2O$$

$$16\,Sb + 24\,H_2O = 8\,Sb_2O_3 + 24\,H_2$$
$$3\,Sb_2O_3 + 6\,H_2O = 3\,Sb_2O_5 + 6\,H_2$$
$$5\,Sb_2O_3 + 10\,NaNO_3 = 5\,Sb_2O_5 + 10\,NaNO_2$$
$$10\,NaNO_2 + 30\,H_2 = 10\,NH_3 + 10\,H_2O + 10\,NaOH$$
$$8\,Sb_2O_5 + 48\,NaOH = 16\,Na_3SbO_4 + 24\,H_2O$$

$$8\,Sb + 19\,NaOH + 5\,NaNO_3 = 8\,Na_3SbO_4 + 5\,NH_3 + 2\,H_2O$$

Nach den angegebenen Gleichungen geht das Antimon als Natriumantimoniat in die Schmelze; das stimmt einerseits mit den Befunden der Praxis, wo die Aufarbeitung der Salzschmelze sich ja auf die Unlöslichkeit des Antimoniats in Kochsalzlösung gründete; andererseits wäre ja auch ein Nebeneinanderbestehen von Antimonit und Salpeter nicht gut denkbar.

Aus den Gasanalysen ergibt sich über den Anteil der Reaktionen an der Bildung von Stickstoff und Ammoniak folgendes:

g Sb	Gas	g theor.	g prakt.	Anteil %
5,01	N_2	0,5764	0,4665	80,93
5,89	NH_3	0,4235	0,0837	19,76
				100,69 %

Für 1 kg herausraffiniertes Antimon gibt Harris den Salpeterverbrauch der Praxis zu 0,620 kg an, nach den vorher angegebenen Formeln würde sich 0,647 kg ergeben. Aus der Vielzahl der Jensen schen Gleichungen, die hier nicht wiedergegeben werden sollen, da einige davon nicht zutreffend sind, würde sich ein Salpeterverbrauch von 0,709 kg berechnen.

Arsen-Blei.

Ein von Kahlbaum bezogenes 50 prozentiges Arsenblei wurde unter einer Decke von Kohlenpulver mit Blei verschmolzen und, zur Vermeidung der Entmischung, in Wasser granuliert. Die Analyse ergab 12,3 % As.

Nach dem Zustandsdiagramm besteht eine 12 prozentige Arsen-Bleilegierung aus Primärkristallen einer einzigen Kristallart (As) und einem Eutektikum, welches bei 285° schmilzt. In einer bei 300° geschmolzenen Legierung schwimmen graue Partikelchen (As) herum, die sich erst bei höherer Temperatur wieder lösen.

Tafel 9.
Legierung 10 g, Salzgemisch 90 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze	NaOH . .	0	20	40	60	80	90	100
	$NaNO_3$ . .	100	80	60	40	20	10	0
Oxydiertes Metall in der Schmelze	As . . g	0,555	1,151	1,244	1,214	1,229	1,241	1,218
	As . . %	45,08	93,60	100	100	100	100	100
	Pb . . g	2,093	2,041	1,822	1,529	0,952	0,531	0

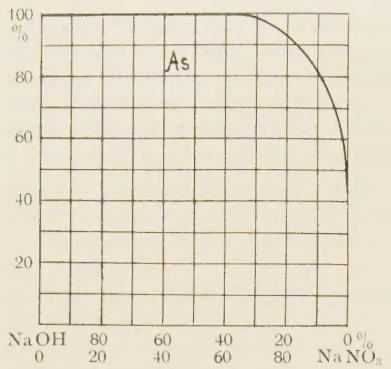


Bild 6.

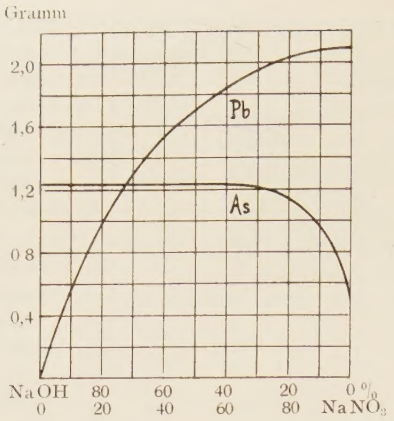


Bild 7.

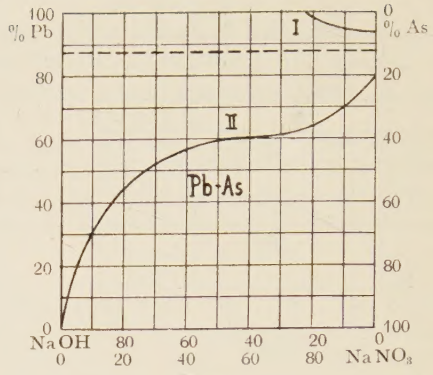


Bild 8.

Arsenmetall als Pulver ragiert bei 350° sowohl mit Ätznatron wie mit Salpeter, wie mit Gemischen der beiden. Mit Ätznatron erfolgt eine Entwicklung von Wasserstoff und Arsenwasserstoff, mit Salpeter von etwas Sauerstoff. Die Arsen-Bleilegierung verhielt sich ähnlich (Tafel 9).

Bei Verwendung von 50 g der Arsen-Bleilegierung und 50 g Schlacke war die Reaktion so heftig, daß überhaupt keine Bestimmungen mit dem Salzgemisch gemacht werden konnten, sondern nur die Punkte mit 100 % Ätznatron und 100 % Salpeter bestimmt werden konnten. In dem reinen Ätznatron lösten sich 3,568 g As und kein Blei, in der reinen Salpeterschmelze 3,246 g As und 12,296 g Pb.

Die Ergebnisse der obigen Versuchsreihe sind in beistehendem Diagramm (Bild 6) graphisch aufgezeichnet. Das Verhalten der Arsen-Bleilegierung unterscheidet sich von dem der Blei-Zinn- bzw. Blei-Antimonlegierung dadurch, daß das Arsen schon allein durch das Ätznatron vollständig gelöst wird. Dasselbe ist der Fall mit Gemischen bis zu 30 % NaOH und 70 % $NaNO_3$. Von 20 % NaOH ab erfolgt dann ein geringer Abfall, aber auch reiner Salpeter nimmt nur etwa 50 % des Arsens heraus. Blei geht zwar mit Ätznatron allein nicht, mit steigendem Salpetergehalt des Salzgemisches aber um so mehr in die Schmelze, bis bei reinem Salpeter, ähnlich wie beim Bleimetall für sich das Maximum erreicht wird. Das Diagramm Bild 7 zeigt diese Verhältnisse der beiden Metalle in Gewichtseinheiten.

Ähnlich den Diagrammen Bild 3 u. 5 für die Blei-Zinn- und Blei-Antimonlegierungen sind in beistehendem Diagramm Bild 8 wieder die Zusamensetzung der zurückbleibenden Legierung (Kurve I) und das Zusammensetzungsverhältnis der in Lösung gehenden Anteile der Legierung für das binäre System Pb—As zur Darstellung gebracht (Kurve II).

Auch bei der Auflösung der Blei-Arsenlegierung wurden wieder einige Gasanalysen gemacht. Zunächst wurde 1 g As mit 90 g NaOH in Reaktion gesetzt und in einem Sauerstoffstrome der Wasserstoff bestimmt, wobei 0,0399 g H_2 entwickelt wurden. Dann wurde 1 g As mit 90 g $NaNO_3$ umgesetzt, wobei im Sauerstoffstrome 0,554 g N_2 und im Stickstoffstrome 1,078 g O_2 erhalten wurden.

Die Umsetzung zwischen Arsen und Ätznatron kann nur in folgender Weise vor sich gehen:

$$2\,As + 3\,H_2O = As_2O_3 + 3\,H_2$$
$$As_2O_3 + 2\,NaOH = 2\,NaAsO_2 + H_2O$$
$$2\,As + 2\,NaOH + 2\,H_2O = 2\,NaAsO_2 + 3\,H_2$$

Für 1 g As würden sich theoretisch 0,0404 g H_2 berechnen, während 0,0399 g = 98,96 % gefunden wurden.

Der Umsatz von Arsen mit Salpeter geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,As + 6\,NaNO_3 = 2\,Na_3AsO_4 + 5\,O_2 + 3\,N_2.$$

Hiernach berechnet sich für 1 g As 0,5606 g N_2 und 1,0673 g O_2, gefunden wurden 0,5544 g N = 98,90 % und 1,078 g O_2 = 101,0 %.

Über die Einwirkung des Salzgemisches auf das Arsen der Arsenlegierung kann man sich, unter Berücksichtigung der gefundenen gasförmigen Produkte, folgendes Bild machen:

$$2\,As + 3\,H_2O = As_2O_3 + 3\,H_2\,(-21{,}4\,kcal)$$
$$As_2O_3 + 2\,NaNO_3 = As_2O_5 + 2\,NaNO_2$$
$$2\,NaNO_2 + 3\,H_2 = N_2 + 2\,H_2O + 2\,NaOH$$
$$As_2O_5 + 6\,NaOH = 2\,Na_2AsO_4 + 3\,H_2O$$
$$2\,As + 2\,NaNO_3 + 4\,NaOH = 2\,Na_3AsO_4 + 2\,H_2O + N_2$$

$$4\,As + 6\,H_2O = 2\,As_2O_3 + 6\,H_2$$
$$As_2O_3 + 2\,H_2O = As_2O_5 + 2\,H_2$$
$$As_2O_3 + 2\,NaNO_3 = As_2O_5 + 2\,NaNO_2$$
$$2\,NaNO_2 + 3\,H_2 = N_2 + 2\,H_2O + 2\,NaOH$$
$$2\,As_2O_5 + 12\,NaOH = 4\,Na_3AsO_4 + 6\,H_2O$$
$$4\,As + 10\,NaOH + 2\,NaNO_3 = N_2 + 2\,Na_3AsO_4 + 5\,H_2$$

Setzt man jetzt wieder die durch Gasanalyse gefundenen Gasmengen zu den nach vorstehenden Formeln berechneten Mengen in Beziehung, so ergibt sich folgendes:

Für 1 g As in der Legierung bei Einwirkung von 90 g Salzgemisch (80 % NaOH + 20 % $NaNO_3$) wurden erhalten 0,193 N_2, 0,00154 g H_2 und 0,090 g O_2. Rechnet man nach der zuletzt angegebenen Formel theoretisch die freiwerdende Wasserstoffmenge aus, so beträgt dieselbe 0,0336 g, gefunden wurden 0,00154 g, also beläuft sich der Umsatz der nach dieser Gleichung verlaufenden Reaktionen, die Wasserstoff liefern, nur auf 4,58 %. Zu dieser Wasserstoffmenge gehört nach der Formel eine entsprechende Stickstoffmenge; zieht man diese von der gefundenen Gesamtmenge an Stickstoff ab, so verbleiben 0,1727 g Stickstoff für die Umsetzung nach der ersten Gleichung. Theoretisch berechnet sich 0,1869 g Stickstoff, gefunden wurden also 92,40 %, der Umsatz zwischen Arsen und der Salzschmelze geht also fast ausschließlich nach der ersten der beiden Gleichungen vor sich.

Jensen hat für die Arsenraffination folgende drei Gleichungen aufgestellt:

$$6\,As + 5\,Pb_2O_3 + 18\,NaOH = 6\,Na_3AsO_4 + 10\,Pb + 9\,H_2O$$
$$2\,As + 2\,NaNO_3 + 4\,NaOH = 2\,Na_3AsO_4 + 2\,H_2O + N_2$$
$$2\,As + 6\,NaOH + 2\,H_2O = 2\,Na_3AsO_4 + 5\,H_2$$

Von diesen Formeln stimmt die zweite mit unserer Bruttoformel der 1. Gleichung überein. Die erste Gleichung Jensens ist unzutreffend, da sich, wie schon erläutert, kein höheres Bleioxyd bildet, und die dritte Gleichung ist ebenfalls unrichtig, da einerseits die Existenz von Natriumarseniat neben Wasserstoff ganz unwahrscheinlich ist und da außerdem von uns analytisch nachgewiesen werden

konnte, daß kein Arseniat, sondern nur Arsenit in der Schmelze vorhanden ist.

Auch die Salpeterverbrauchszahlen, welche Harris mit 1,00 kg Arsen angibt, stimmten mit den nach unseren Formeln mit 1,035 kg berechneten überein, während von Jensen 1,13 kg berechnet wurden.

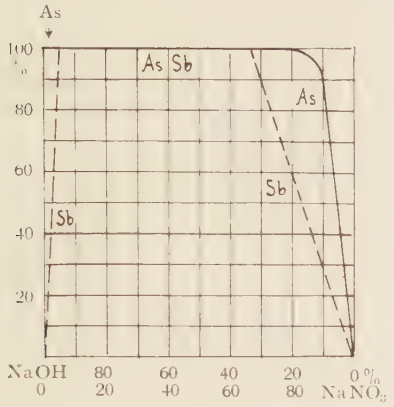


Bild 9.

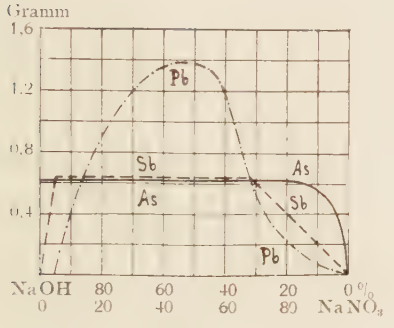


Bild 10.

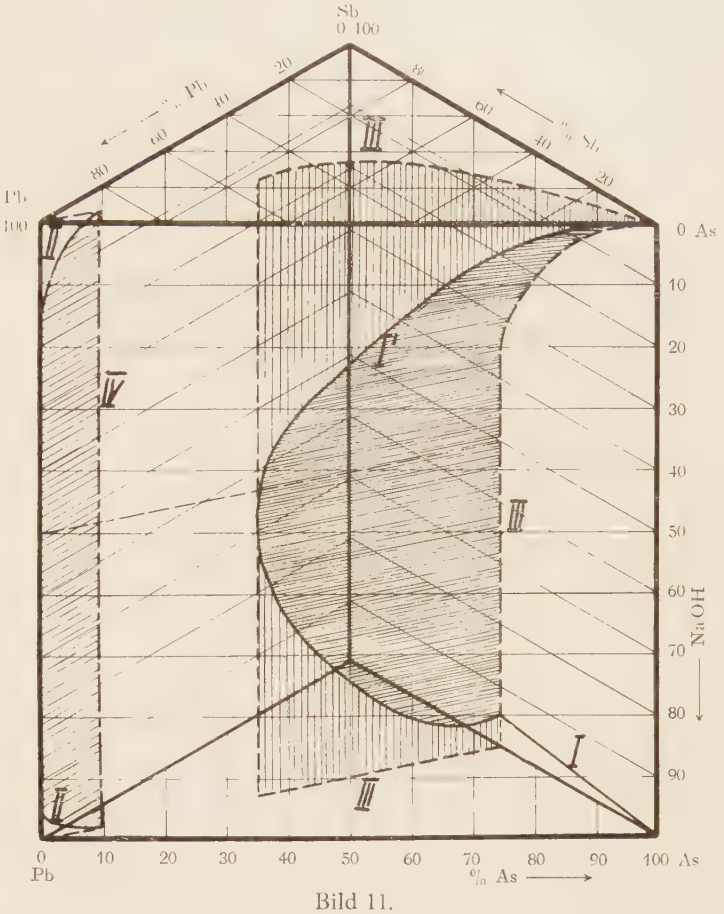


Bild 11.

Das Verhalten der ternären Legierungen.

Blei-Arsen-Antimon.

Die hergestellte Legierung enthielt 16,10 % As und 6,48 % Sb.

Es wurden wieder 10 g Legierung mit 90 g Salzschmelze verschiedener Zusammensetzung bei 350° in Reaktion gebracht und die in die Schmelze übergegangenen Metallmengen festgestellt (Tafel 10).

Bei 300° konnten keine Versuche angestellt werden, da das Metall mit zunehmender Entfernung des Arsens und Antimons fest wurde.

Im nachstehenden Bild 9 sind die gelösten Arsen- und Antimonmengen graphisch aufgezeichnet, sowohl auf der Ätznatron- wie auf der Salpeterseite des Diagramms ist die Reihenfolge der in Lösung gehenden Metalle: Arsen, Antimon, Blei, jedoch wird auf der Ätznatronseite Antimon erst dann gelöst, wenn alles Arsen in Lösung gegangen ist, und ebenso Blei erst, nachdem auch sämtliches Antimon gelöst ist. Auf der Salpeterseite gehen dagegen alle drei Metalle, wenn auch in verschiedenen Mengen, gleichzeitig in Lösung. Die vollkommene Entfernung des Arsens wird noch bei einem Salpetergehalt von etwa 80 %, die des Antimons bei einem Salpetergehalt von 70 % erreicht. Gegenüber den binären Legierungen ist also die Grenze um etwa 10 % nach den höheren Salpetergehalten hin verschoben. Die durch die Schmelzen von 85 bis 30 % NaOH gelösten Bleimengen entsprechen denen, die auch bei der binären Blei-Antimonlegierung gelöst wurden, dagegen sind sie niedriger als bei den Blei-Arsenlegierungen, vor allem auf der Salpeterseite. In Bild 10 sind die in Lösung gehenden Mengen von Blei, Arsen, Antimon nach Gewicht aufgezeichnet.

Um die Löslichkeitsverhältnisse der verschiedenen Metalle bei den ternären Legierungen übersichtlich zur Darstellung zu bringen, wurde die in Bild 11 wiedergegebene räumliche Darstellung gewählt. Die mit I bezeichnete Kurve zeigt die prozentische Zusammensetzung des Metallanteils der Schmelze bei den ternären Legierungen und die

Tafel 10.

Legierung 10 g, Salzgemisch 90 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze	NaOH	0	10	20	30	50	70	90	95	100
	$NaNO_3$	100	90	80	70	50	30	10	5	0
Oxydiertes Metall in der Schmelze	As g	0	0,572	0,607	0,609	0,612	0,606	—	0,613	0,610
	As %	0	93,8	100	100	100	100		100	100
	Sb g	0	0,194	0,394	0,588	0,639	0,641	—	0,638	0
	Sb %	0	30,09	60,95	90,90	100	100		100	0
	Pb g	0	0,099	0,256	0,508	1,389	1,139	0,390	0	0

Kurve II die prozentische Zusammensetzung der ungelösten Metallegierung. Die Kurven III sind Projektionen. Kurve IV gibt die Zusammensetzung der ternären Ausgangslegierung an.

Die Kurve der in die Salzschmelze gehenden Metalle der ternären Legierung (I) beginnt bei 100 % NaOH in der Arsenecke. Sie läuft in der Ebene As-Sb-Sb-As bei 95 % NaOH bis 52 % Sb. Hier verläßt die Kurve die Ebene, weil Blei hinzutritt, sie durchläuft dann im Raume bei 50 % NaOH das Maximum an Blei mit 55 %. Das Verhältnis Sb : As bleibt weiterhin bei jetzt wieder sinkendem Bleigehalt konstant, bis von 30 % NaOH ab auch der Antimongehalt abnimmt. Arsen nimmt erst von 15 % NaOH merklich ab, die Kurve endet bei 0 ° NaOH im Arsenpunkt. Die Punkte der Raumkurve sind sowohl auf die untere wie auf die obere Dreiecksebene Pb-Sb-As, ebenso auf die Seitenebene Sb - As - As - Sb projiziert (III). Die Zusammensetzung der übrigbleibenden Legierung (II) ändert sich wie folgt: In der Grundebene Sb-Pb-As geht bei 100 % NaOH alles Arsen heraus. Es folgt bis 95 % NaOH Antimon in der Ebene Pb-Sb-Sb-Pb. Von 95 bis 35 % NaOH besteht das Metall ganz aus Blei. Von 35 bis 15 % NaOH verläuft die Kurve, da wieder Antimon im Metall auftritt, in der Ebene Pb-Sb-Sb-Pb, sie tritt dann, da auch Arsen im Metall bleibt, von 15 % NaOH an in den Raum. Bei 0 ° ist dann die ursprüngliche Zusammensetzung des Metalles wieder vorhanden.

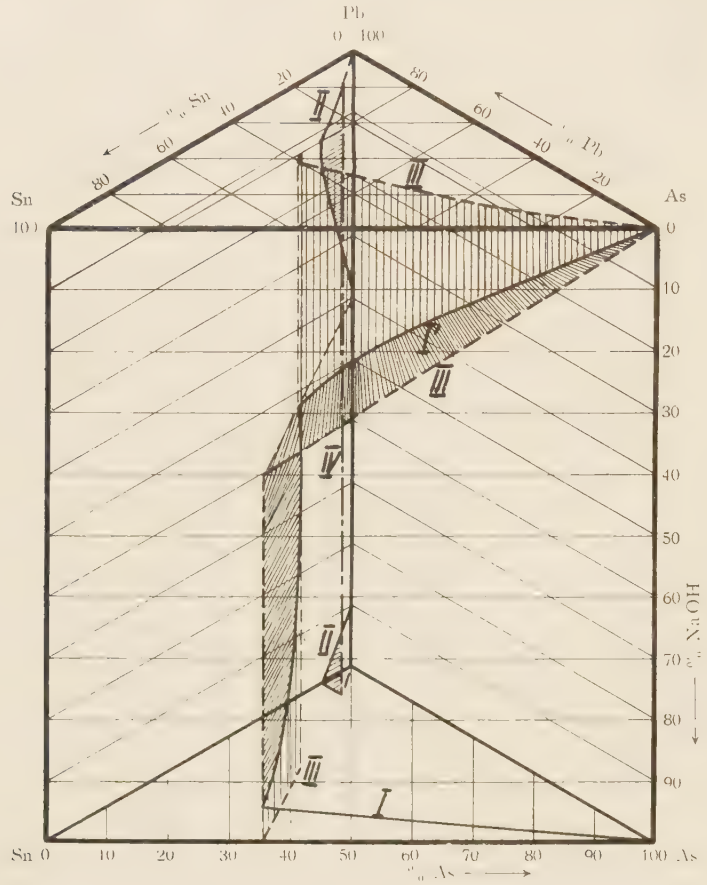


Bild 13.

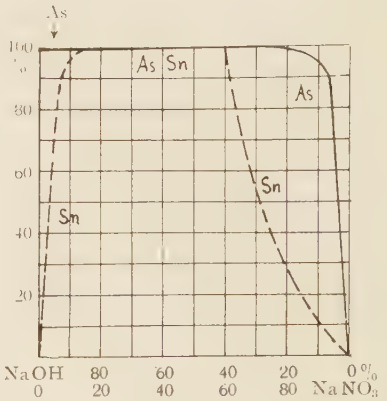


Bild 12.

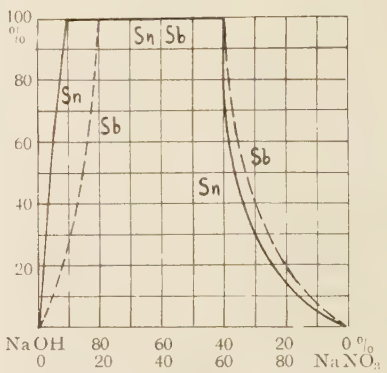


Bild 14.

Blei-Arsen-Zinn.

Die Legierung enthielt neben Blei 6,16 % As und 11,08 % Sn.

Die Versuchsschmelzen mit 10 g Legierung und 90 g Salzgemisch ergaben die Werte in Tafel 11.

Die Ergebnisse sind in Bild 12 graphisch aufgezeichnet. Die Form des Diagramms ähnelt sehr stark der der Legierung von Blei mit Arsen, Antimon. Auch hier zeigt sich, daß auf der Ätznatronseite die Metalle nacheinander, auf der Salpeterseite zwar gleichzeitig, aber mengenmäßig verschieden herausgelöst werden. Auch hier ergibt sich eine Verschiebung der Grenzen der vollkommenen Auflösung der Beimengung nach den höheren Salpetergehalten hin. Die gelösten Bleimengen sind höher

Tafel 11.

Legierung 10 g, Salzgemisch 90 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350 °.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze	NaOH	0	10	20	30	40	50	70	90	95	100
	$NaNO_3$	100	90	80	70	60	50	30	10	5	0
Oxydiertes Metall in der Schmelze	As g	0	0,583	0,608	0,612	0,616	0,612	0,622	0,609	0,618	0,615
	As %	0	94,95	98,9	100	100	100	100	100	100	100
	Sn g	0	—	0,296	0,596	1,112	1,109	1,111	1,097	0,708	0
	Sn %	0	—	26,75	53,55	100	100	100	95,60	68,70	0
	Pb g	0	—	0,213	0,483	1,021	1,260	1,002	0,288	0	0

als beim System Pb-Sn, erheblich niedriger aber als beim System Pb-As, und zwar sowohl auf der Ätznatronseite wie erst recht auf der Salpeterseite. Das wird besonders deutlich veranschaulicht durch die räumliche Darstellung.

Auch über die Auflösungsverhältnisse der ternären Legierung Pb-As-Sn geben wir in Bild 13 ein räumliches Diagramm, in welchem wieder die Kurve I die prozentische Zusammensetzung des in die Schmelze gegangenen Metallanteils der ternären Legierung, die Kurve II die prozentische Zusammensetzung der ungelösten Legierung angibt. Die Kurven III sind Projektionen, IV zeigt die Zusammensetzung der ternären Ausgangslegierung.

Die Kurve der Zusammensetzung der in die Schmelze gehenden Metallanteile (I) nimmt ihren Anfang von der Arsenecke aus, da schon mit 100-prozentiger NaOH Arsen in die Schmelze geht. Bis 95 % NaOH verläuft die Kurve in der Ebene Sn-As-As-Sn bis 64 % Sn. Während dieses Verhältnisses bis zu 40 % NaOH konstant bleibt, läuft die Kurve von da ab in den Raum, weil Blei hinzutritt, sie erreicht bei 50 % NaOH und 40 % Pb ein Maximum. Von 40 % NaOH ab bis zu 0 ° NaOH strebt die Kurve der Arsenecke zu, da Arsen zuletzt die Schmelze verläßt.

Die Kurve der Zusammensetzung der übrigbleibenden Legierung (II) verläuft bei 100 % NaOH in der Grundebene Pb-Sn-As unter Verlust von Arsen bis zur Kante Pb-Sn und von hier ab bis 90 % NaOH in der Ebene Sn-Pb-Pb-Sn unter Verlust von Antimon bis zur Kante Pb-Pb. Bei 40 % NaOH ist nur reines Blei vorhanden, von hier tritt die Kurve in die Ebene Pb-Sn-Sn-Pb, da Antimon im Metall auftritt und von 15 % NaOH tritt sie wieder in den Raum, da auch Arsen im Metall sich findet. Bei 0 ° NaOH ist die anfängliche Zusammensetzung der Legierung wieder hergestellt.

Blei-Antimon-Zinn.

Die Analyse der Legierung ergab ein Gehalt von 11,24 % Sn und 6,34 % Sb (Tafel 12).

Die in Bild 14 graphisch aufgezeichneten Ergebnisse zeigen denselben Verlauf wie die Metalle bei den anderen ternären Legierungen. Die Metalle gehen nacheinander in der Reihenfolge Zinn, Antimon, Blei in Lösung, in den ätznatronreichen Schmelzen nacheinander, auf der Salpeterseite gleichzeitig aber mengenmäßig verschieden. Auffallend ist, daß in Schmelzen bis ungefähr 38 % $NaNO_3$ kein Blei in Lösung geht. Ähnliches wurde schon bei den Blei-Zinnlegierungen beobachtet. Bleilegierungen, die nur Zinn und Antimon enthalten, können also ebensogut mit salpeterreichen wie ätznatronreichen Salzschmelzen raffiniert werden. Die Geschwindigkeit der Umsetzung ist aber auf der salpeterreichen Seite, z. B. bei 90 % $NaNO_3$ und 10 % NaOH, zehn- bis zwölfmal geringer als bei umgekehrten Mischungsverhältnissen. Da außerdem im ersteren Falle Antimon und Zinn im Verhältnis ihrer Menge gleichzeitig in Lösung gehen, so ist die Aufarbeitung einer solchen Salzschmelze zwar auch möglich, aber umständlicher und teurer, als wenn die Trennung sofort durch die ätznatronreichen Schmelzen erfolgt.

Das räumliche Diagramm in Bild 15 gibt Aufschluß über die Auflösungsverhältnisse der ternären Legierung Blei-Zinn-Antimon. Die Kurve der prozentualen Zusammensetzung der gelösten Metallmenge in der Salzschmelze für die ternäre Legierung ist, soweit sie in der Seitenfläche verläuft, mit I, im Raum mit I′ bezeichnet. Sie folgt zuerst der NaOH - $NaNO_3$ - Kante bis zu 93 % NaOH, da bis zu dieser Schmelzzusammensetzung nur Zinn gelöst wird. Jetzt wird bis zu 87 % NaOH auch Antimon aufgenommen, die Kurve verläuft in der Ebene Sb-Sn-Sn-Sb bis zum Verhältnis Sb : Sn = 36 : 64. Dieses Verhältnis bleibt bis zu 40 % NaOH bestehen, dann tritt die Kurve in den Raum, weil durch Bleiaufnahme der Schmelze der gelöste Metallanteil ternäre Zusammensetzung bekommt, die Kurve durchläuft ein Maximum mit 52 % Blei bei 50 % NaOH. Hierauf läuft die Kurve auf die Ebene Sb-Sn-Sn-Sb zurück, die sie bei einem Gehalt von 38 % NaOH der Schmelze und einem Verhältnis Sn : Sb = 67 : 33 erreicht, da von hier ab das Blei in der Schmelze fehlt. Das Verhältnis Sb : Sn verschiebt sich dann bei ätznatronärmeren Schmelzen mehr und mehr zugunsten des Zinns, das in größerer Menge in die Schmelze geht, als Antimon. Die Kurve endet asymptotisch bei 0 ° im Sn - Punkt.

Die Kurve der Zusammensetzung der ungelösten Legierung (II) durchläuft zunächst bis 93 % NaOH unter Verlust des Zinns den Raum bis zur Ebene Sb-Pb-Pb-Sb, darauf in der Ebene unter Verlust des Antimons bis zur Prismenkante Pb - Pb,

Tafel 12.

Legierung 10 g, Salzgemisch 90 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze	NaOH	10	30	40	50	70	80	90	95	100
	$NaNO_3$	90	70	60	50	30	20	10	5	0
Oxydiertes Metall in der Schmelze	Sb g	0,033	0,250	0,634	—	—	0,634	0,196	0	0
	Sb %	5,19	39,3	100	—	—	100	30,6	0	0
	Sn g	0,055	0,369	1,121	—	—	1,125	1,118	0,693	0
	Sn %	4,96	30,55	100	—	—	100	100	62,9	0
	Pb g	0	0	0,719	0,225	0,965	0,272	0,0	0	0

Tafel 13.

Legierung 10 g, Salzgemisch 90 g, Versuchsdauer 1 h, Temperatur 350°.

Prozent. Zusammensetzung der Schmelze	NaOH	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	100
	$NaNO_3$	100	90	80	70	60	50	40	30	20	10	5	0
Oxydiertes Metall in der Schmelze	As g	0	—	0,372	0,404	0,408	—	0,407	—	—	0,409	0,405	0,411
	As %	0	—	92,0	100	100	—	100	—	—	100	100	100
	Sn g	0	—	0,272	0,462	0,762	—	0,772	—	—	0,766	0,770	0
	Sn %	0	—	37,1	60,3	100	—	100	—	—	100	100	0
	Sb g	0	—	0,208	0,372	0,420	—	0,425	—	—	0,431	0,289	0
	Sb %	0	—	48,7	87,0	100	—	100	—	—	100	62,4	0
	Pb . .	0	0	0,028	0,227	0,633	1,271	1,175	0,974	0,586	0,117	0	0

weiter dann in der Kante als reines Blei von 97 % NaOH bis 39 % NaOH. Da von hier ab Antimon und Zinn gleichzeitig wieder auftreten, bewegt sich die Kurve in den Raum hinein, um bei 0 % NaOH die Ausgangszusammensetzung wieder zu erreichen.

Das Verhalten der quarternären Legierungen, bestehend aus Blei, Arsen, Antimon und Zinn.

Es wurde aus verschiedenen binären Legierungen eine quarternäre Legierung zusammengeschmolzen, welche nach Analyse 4,29 % Sb, 7,68 % Sn und 4,04 % As enthielt. Auch mit dieser Legierung wurden in der üblichen Weise eine Reihe Schmelzversuche angestellt (Tafel 13).

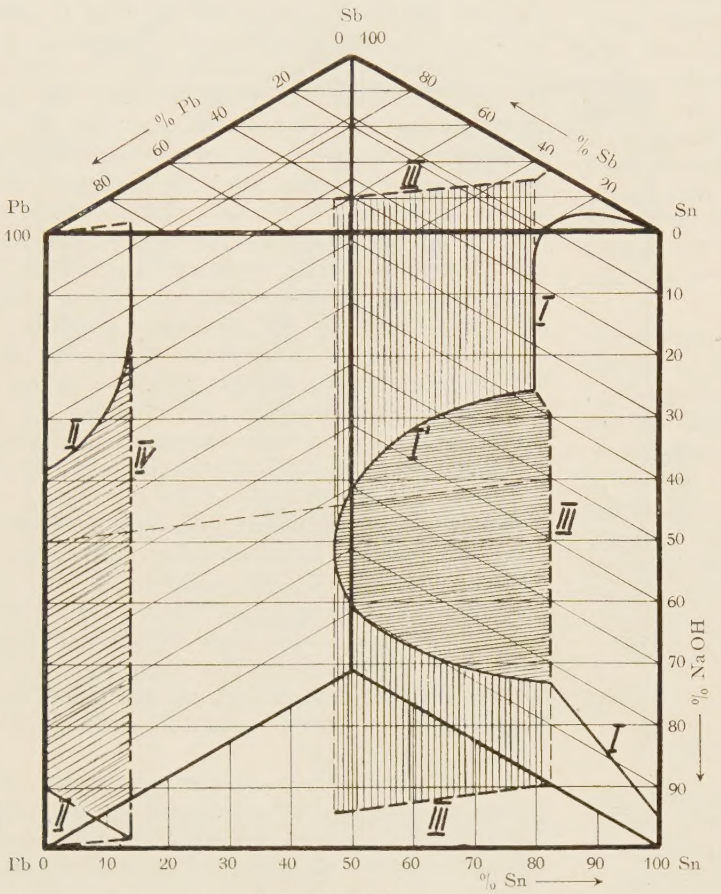


Bild 15.

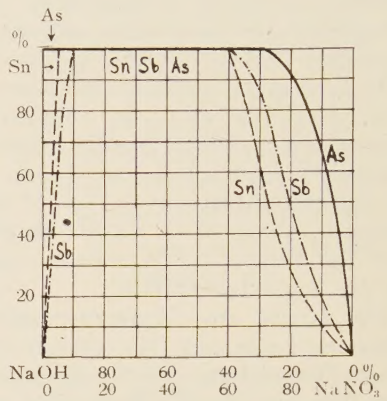


Bild 16.

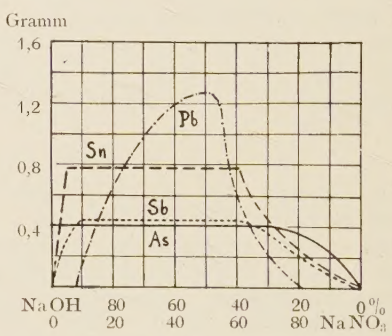


Bild 17.

Das beistehend aufgezeichnete Diagramm in Bild 16 gibt eine Übersicht über das Verhalten der drei Fremdbestandteile in einer Bleilegierung beim Behandeln mit der Salzschmelze. Entsprechend dem Verhalten der ternären Legierungen werden auch hier von ätznatronreichen Schmelzen, deren Salpetergehalt nicht über 8 % hinausgeht, die Metalle Arsen, Zinn, Antimon nacheinander herausraffiniert. Eine vielleicht durch den Salpeter oxydierte geringe Bleimenge wird als Natriumplumbit (Na_2PbO_2) gelöst, setzt sich jedoch sofort mit den noch vorhandenen Fremdmetallen rückwärts zu reinem Blei um; von 80 % $NaNO_3$ an beginnt mit sinkendem Salpetergehalte Blei mehr und mehr in die Schmelze zu gehen (Bild 17), das Maximum wird bei etwa 50 % Salpeter erreicht. Auf der Salpeterseite fallen die Lösungskurven aller vier Metalle stark ab.

Zusammenfassung.

Zum Harris-Verfahren läßt sich also auf Grund der angeführten Versuche folgendes sagen: Mit Ausnahme von Arsen, welches schon mit reinem Ätznatron reagiert, reagieren die anderen Metalle, nämlich Antimon, Zinn, nur mit Gemischen von Ätznatron und Salpeter; es genügt aber schon eine ganz kleine Konzentration des Salpeters im Ätznatron. Gerade in solchen Salzmischungen zeigt das Blei sehr geringe Neigung, in die Schmelze zu gehen, im Gegensatz zu den verunreinigenden Metallen Arsen, Zinn, Antimon. In den stark ätznatronhaltigen Schmelzen ist die Reihenfolge, in welcher die Metalle nacheinander in die Schmelze treten, scharf ausgeprägt, und zwar: Arsen, Antimon, Blei. Da die Geschwindigkeit, mit welcher die verunreinigenden Metalle in die Salzschmelze treten, auch schon bei salpeterarmen Schmelzen sehr groß ist, so genügt ein sehr geringer Salpeterzusatz, der außerdem noch den Vorteil bringt, die Reaktionstemperatur zu regulieren. Alle die genannten Reaktionen sind überwiegend exotherm.

Die scharfe, zeitliche Trennung, d. h. die Aufeinanderfolge der Auflösung der Metalle Arsen, Zinn, Antimon, ist nur so zu erklären, daß ähnlich wie sich Zinn, Arsen, Antimon mit Plumbit zu metallischem Blei und Stannat usw. umsetzen, ebenso auch die anderen Metalle, wie nachstehend angegeben, mit großer Geschwindigkeit mit den Stannaten und Antimoniaten reagieren:

$$\text{Sn (As, Sb)} + \text{Plumbit} \rightarrow \text{Pb} + \text{Stannat (Arseniat, Antimoniat)}$$

$$\text{As} + Na_3SbO_4 \rightarrow \text{Sb} + Na_3AsO_4 + 14{,}4\ \text{kcal}$$

$$4\,\text{As} + 5\,Na_2SnO_3 + 2\,\text{NaOH} \rightarrow 5\,\text{Sn} + 4\,Na_3AsO_4 + H_2O + 193{,}7\ \text{kcal}$$

$$5\,\text{Sn} + 4\,\text{NaSbO}_3 + 6\,\text{NaOH} \rightarrow 5\,Na_2SnO_3 + 4\,\text{Sb} + 3\,H_2O.$$

Mit salpeterreichen Salzgemischen ist eine scharfe Trennung der Metalle unmöglich, obwohl rein mengenmäßig die Abscheidungsfolge, von der Salpeterseite aus gesehen, dieselbe ist. Aus diesem Grunde mißlangen frühere Versuche, welche die Raffination mit reinem Salpeter vornehmen wollten, ebenso auch die Versuche, Arsen mit Soda in oxydierender Atmosphäre zu entfernen. Von ganz besonderer Bedeutung für die Durchführung des chemisch ziemlich einfachen Prozesses ist für die Praxis die von Harris durchgebildete Apparatur.

Bemerkt werden soll noch, daß für die Raffination von arsenhaltigem Wismut [9]) schon vor Erfindung des Harris-Prozesses ein Verfahren angewandt wurde, bei welchem das Wismut ebenfalls durch eine Schmelze aus Ätznatron, etwas Natriumchlorid und Salpeter von Arsen befreit wurde. Auch dieses Verfahren beweist, daß durchaus nicht Bleioxyd als Sauerstoffüberträger bei derartigen Raffinationen notwendig ist.

9) B. Neumann, Lehrbuch der Chem. Technologie und Metallurgie, 2. Aufl. (1923) S. 571.

Lebenslauf.

Am 30. März 1907 wurde ich als Sohn des Volksschulrektors Julius Knoblich und seiner Ehefrau Emma Knoblich geboren. Vom April 1913 bis 1916 besuchte ich die Volksschule 53 zu Breslau und von Ostern 1916 bis Ostern 1925 das Friedrichs-Gymnasium. Hier bestand ich am 14. März 1925 das Abiturientenexamen. Vom 1. April bis 30. September 1925 volontierte ich in der Landmaschinenfabrik A. Dauber, Gräbschenerstraße, und wurde im Oktober 1925 an der Technischen Hochschule Breslau bei der Fakultät für Maschinenwirtschaft immatrikuliert. Im Februar 1927 trat ich zur Fakultät für Stoffwirtschaft über und bestand im Februar 1932 das Diplomexamen als Chemiker. Seit Februar 1932 bin ich mit der Fertigstellung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Chem. Technologie an der Technischen Hochschule Breslau ausgeführt.

An dieser Stelle möchte ich nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. phil. B. Neumann, für die Anregung, sein lebhaftes Interesse und seine Hilfe bei der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Ebenso bin ich Herrn Privatdozent Dr. C. Kröger für seine Unterstützung bei der Arbeit zu großem Dank verpflichtet.